

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 07 C 43-11

C 08 G 65-08

C 11 D 1-72

DT 24 32 757 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 32 757

(21)

(22)

(43)

Aktenzeichen:

P 24 32 757.9

Anmeldetag:

8. 7. 74

Offenlegungstag:

29. 1. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Als Schauminhibitoren geeignete, Hydroxylgruppen enthaltende
Polyäthylenglykol-diäther

(71)

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

(72)

Erfinder:

Andree, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden; Sung, Eric, Dipl.-Chem. Dr.,
4019 Monheim

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

⊕ 1.76 509 885/1292

11/110

4 Düsseldorf, den 5. Juli 1974
Henkelstr. 67

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Dr. Wa/Zi

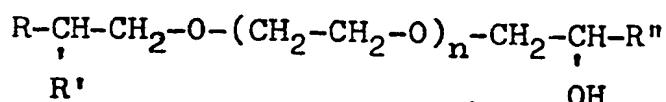
2432757

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4872

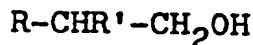
"Als Schauminhibitoren geeignete, Hydroxylgruppen enthaltende
Polyäthylenglykol-diäther."

Gegenstand der Erfindung sind Hydroxylgruppen enthaltende
Polyäthylenglykol-diäther der Formel



worin R für einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, R' für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R'' für einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 2 bis 20 stehen mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R, R' und R'' mindestens 12 und nicht mehr als 34 beträgt. Die vorgenannten Mittel eignen sich zur Verwendung als Schauminhibitoren in wäßrigen, schäumenden Lösungen sowie insbesondere gegenüber schäumenden Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Für diesen Zweck besonders geeignet sind solche Verbindungen gemäß vorstehender Formel, in denen die Anzahl der Kohlenstoffatome im Rest R 6 bis 10, im Rest R', so weit er nicht aus Wasserstoff besteht, 4 bis 8 und im Rest R'' 6 bis 12 beträgt und n für eine Zahl von 6 bis 10 steht.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt in der Weise, daß man nach an sich bekannten Verfahren Alkohole der Formel



mit Äthylenoxid umsetzt. Als Ausgangsstoffe eignen sich einerseits geradkettige Alkohole natürlichen oder synthetischen

509885 / 1292

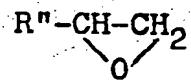
2432757

- d .

Ursprungs, z. B. solche, die durch Hydrierung von sog. "Vorlauffettsäuren" der Kettenlänge C₆ bis C₁₂ erhältlich sind, ferner solche, die durch Oxo-synthese, Äthylenpolymerisation oder Paraffinoxidation gewonnen werden. Geeignete Vertreter dieser Reihe sind z. B. Hexanol-1, Heptanol-1, Octanol-1, Nonanol-1, Decanol-1, Dodecanol-1 und Tetradecanol-1. Weiterhin kommen als Ausgangsstoffe 2-Alkyl-alkanole, sog. Guerbetalkohole in Frage, die durch Kondensation primärer, 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltender Alkohole in Gegenwart alkalischer Katalysatoren unter Wasserabspaltung erhältlich sind, z. B. 2-Äthylhexanol-1, 2-Propylheptanol-1, 2-Butyloctanol-1, 2-Pentylnonanol-1, 2-Hexyldecanol-1, 2-Octyldodecanol-1 und 2-Decyltetradecanol-1. Auch beliebige Gemische verschiedener geradkettiger Alkohole bzw. Guerbetalkohole sind verwendbar.

Die Äthoxylierung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der genannten Alkohole in Gegenwart saurer oder vorzugsweise alkalischer Katalysatoren, wie Lewis-Säuren oder insbesondere Alkalialkoholaten. Sie wird soweit geführt, bis im Durchschnitt 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Glykoläthergruppen angelagert sind.

Die so gewonnenen Polyglykol-monoäther werden in einer zweiten Reaktionsstufe mit Epoxiden der Formel



umgesetzt. Epoxide der angegebenen Formel sind erhältlich durch Epoxidation von α -Olefinen der angegebenen Kettenlänge, beispielsweise unter Verwendung von Perameisen- oder Peressigsäure. Die Umsetzung der Epoxide mit den Polyglykol-monoäthern erfolgt, vorzugsweise ohne Anwendung von Lösungsmitteln, bei Temperaturen von 80 °C bis 160 °C, vorzugsweise von 110 °C bis 130 °C, wobei man bei Verwendung niedrig siedener Ausgangsstoffe unter Druck im Autoklaven arbeitet.

. 3 .

2432757

Als Katalysatoren können Lewis-Säuren verwendet werden; vorzugsweise benutzt man jedoch alkalische Katalysatoren, insbesondere Alkalialkoholate, wie Natrium- oder Kaliummethyletat bzw. -äthylat. Deren Menge beträgt im allgemeinen 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Ausgangsmaterial. Der bereits in der ersten Reaktionsstufe, nämlich der Umsetzung des Alkohols mit Äthylenoxid, verwendete Katalysator kann, ohne daß der Polyglykol-monoäther isoliert wird, in dem Reaktionsgemisch verbleiben. Er dient nach Zugabe des Epoxids auch als Katalysator der zweiten Reaktionsstufe.

Das Molverhältnis von Polyglykol-monoäther zu Epoxid kann 1 : 1 betragen, vorzugsweise setzt man jedoch das Epoxid im geringen Überschuß ein, da es seinerseits unter Bildung von Dimeren bzw. im geringen Maße auch mit der freien, sekundären Hydroxylgruppe des gebildeten Diäthers gemäß vorstehender Formel reagieren kann. Der Überschuß an Epoxid beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Mol. Die Umsetzung wird so lange geführt, bis kein Epoxid mehr nachweisbar ist, was bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C bis 130 °C im allgemeinen 3 bis 6 Stunden erfordert.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sind gelblich gefärbte Öle. Sie können, gegebenenfalls nach Neutralisation des Katalysators, was bei alkalischen Katalysatoren durch Neutralisation mit Säuren oder Behandlung mit sauer eingestellten Bleicherden erfolgen kann, ohne weitere Reinigung in der beabsichtigten Weise verwendet werden. Geeignete Einsatzgebiete sind z. B. das Entschäumen von Kesselspeisewasser, Gärungs- oder Fermen-tationslösungen sowie in der Zucker- und Papierindustrie.

Vorzugsweise werden die Mittel als Entschäumer in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Sie besitzen hervorragende schaumdämpfende Eigenschaften gegenüber anionischen, zwitter-ionischen, kationischen und insbesondere nichtionischen Tensiden. Hinzu kommt, daß sie in Verbindung mit derartigen Tensiden

- 4 -

2432757

bzw. mit üblichen Gerüstsalzen das Reinigungsvermögen der Mittel steigern. Sie werden daher vorzugsweise im Gemisch mit weiteren reinigend wirkenden Verbindungen verwendet. Bei diesen Verbindungen handelt es sich neben den genannten Tensiden sowie anorganischen und organischen Gerüstsalzen, die komplexierend wirken bzw. die Kalkhärte des Wassers binden, um Waschalkalien, bleichend wirkenden Verbindungen sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren, schmutzdispersierende Mittel, optische Aufheller und sonstige beim Waschen und Reinigen üblicherweise verwendeten Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäßen Hydroxylgruppen enthaltenden Polyäthylen-glykol-diäther können den vorgenannten Substanzen zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Herstellung der Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel zugemischt werden. Man kann sie beispielsweise in flüssige oder pastöse Konzentrate einarbeiten und diese anschließend einer Sprühtröcknung unterwerfen, ohne daß dabei ein Rückgang der schaumdämpfenden Eigenschaften eintritt. Man kann sie aber auch einem bereits vorgefertigten Pulver oder Pulvergemisch zufügen bzw. sie darauf aufsprühen bzw. aufgranulieren. Dieses Verfahren bietet den Vorteil einer Staubbindung.

- 5 -

509885 / 1292

2432757

. §.

Geeignete Waschrohstoffe sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, insbesondere n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, Alkylsulfonate, α -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen.

Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalosalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate in Frage. Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

.6.

2432757

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Mit Vorteil werden in Waschmitteln auch Gemische aus niedrig und hoch äthoxylierten Verbindungen verwendet. Weiterhin sind nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. äthoxyliert sein können, brauchbar.

Weitere, insbesondere für maschinelle Geschirrspülmittel geeignete nichtionische Waschrchstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol und Äthylendiaminopolypropylenglykol. Die genannten Verbindungen ent-

halten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Für den gleichen Zweck eignen sich äthoxylierte und anschließend propoxylerte Fettalkohole, sekundäre Alkohole und Alkylphenole mit jeweils 5 bis 35 Äthylen- bzw. Propylenglykoläthergruppen. Weiterhin kommen äthoxylierte primäre oder sekundäre Alkohole sowie Alkylphenole in Betracht, deren endständige Hydroxylgruppe alkyliert, acyliert oder acetalisiert ist.

Als Gerüstsubstanzen kommen die Polymerphosphate, Carbonate und Silikate von Alkalimetallen, insbesondere des Natriums infrage, wobei die Silikate ein Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$ bis $3,5 : 1$ aufweisen. Bevorzugtes Polymerphosphat ist das Pentanatriumtriphosphat, das auch im Gemisch mit seinen Hydrolyseprodukten, wie Mono- und Diphosphate, sowie höher kondensierten Phosphaten, z. B. Tetraphosphaten oder Trimetaphosphaten vorliegen kann.

Die Polymerphosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalosalze der Nitritotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Amino-polycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carboxylic acids Salzen oder durch Umsetzung von Polyäthylenimin mit chlor-essigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischerem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimin, Poly-(N-tricarballysäure)-äthylenimin und Poly-(N-butan-2,3,4-tricarboxylic acid)-äthylenimin, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

2432757

- 8 -

Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsaure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalosalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylendiphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar,

Von besonderer Bedeutung sind die stickstoff- und phosphorfreien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbon-säuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen. Geeignet sind Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantriacarbonsäure. Auch Carboxymethyläthergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind brauchbar, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig verätherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Triscarboxymethylglycerin, Biscarboxymethylglycerinsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich die polymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutencarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie Äthylen, Propylen, Isobutyliden, Vinylmethyläther oder Furan.

- 9 -

509885 / 1292

2432757

.9.

Auch in Wasser unlösliche Komplexbildner können verwendet werden. Hierzu zählen phosphorylierte Cellulose und Ppropfpolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure auf Cellulose, die als Gewebe oder Faservliese vorliegen können. Weiterhin sind räumlich vernetzte und dadurch wasserunlöslich gemachte Copolymeren der Acryl-, Methacryl-, Croton- und Maleinsäure sowie anderer polymerisierbarer Polycarbonsäuren, ggf. mit weiteren äthylenisch ungesättigten Verbindungen in Form der Natrium- oder Kaliumsalze als Sequestrierungsmittel geeignet. Diese unlöslichen Copolymeren können als Fliese, Schwämme oder auch in Form feingemahlener, spezifisch leichter Schäume mit offenzelliger Struktur vorliegen.

Zum Nachspülen des gereinigten Geschirrs in Geschirrspülmaschinen zu verwendende Mittel, sogenannte Klarspüler, enthalten im allgemeinen keine Gerüstsubstanzen. Sie weisen statt dessen schwach-schäumende Tenside auf, die das Ablaufen der Spülflüssigkeit fördern, sowie schwache Säuren, die die Bildung von Kalkflecken verhindern, z. B. Citronensäure, Milchsäure oder Apfelsäure.

- 10 -

509885 / 1292

2432757

• 40 •

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat in wasserfreier Form oder als Tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat. Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb 70°C anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel, können Bleichaktivatoren aus der Klasse der N- oder O-Acylverbindungen, insbesondere Tetraacetyläthylendiamin oder Tetraacetylglykouril, als Pulverbestandteil enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren oder Fettsäuren überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Geschirrspülmittel können stattdessen aktivchlorhaltige Verbindungen, insbesondere Natrium- oder Kaliumdichlorisocyanurat enthalten. Weitere geeignete Aktivchlorverbindungen sind Trichlorisocyanurat, Chlorhydantoin, p-Toluolsulfamid-chlorid und Alkali-hypochlorite.

Die Waschmittel können ferner optische Aufheller enthalten, insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(-2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-trizinyl-6"-amin)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine β-Methoxyäthylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen als Aufheller für Polyamidfasern solche vom Typ der Diarylpyrazoline infrage, beispielsweise 1-(*p*-Sulfonamidophenyl)-3-(*p*-chlor-

. 11.

phenyl)- Δ^2 -pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfonamidogruppe eine Carboxymethyl- oder Acetylaminogruppe tragen. Brauchbar sind ferner substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho-[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrele anwesend sein. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, ferner wasserlösliche Polyester und Polyamide aus mehrwertigen Carbonsäuren und Glykolen bzw. Diaminen, die freie zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen, Betaingruppen oder Sulfobetaingruppen aufweisen sowie kolloidal in Wasser lösliche Polymere bzw. Copolymeren des Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acrylnitrils.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe, die gegenüber Alkali, Peroxverbindungen und anionische Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

2432757

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phenoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Salicylanilide sowie halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Flüssige Mittel können außerdem hydrotope Substanzen und Lösungsmittel enthalten, wie Alkalosalze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, Harnstoff, Glycerin, Polyglycerin, Di- oder Triglykol, Polyäthylenglykol, Äthanol, i-Propanol und Ätheralkohole.

Textilwaschmittel können darüber hinaus noch weiter schaumdämpfende Zusätze enthalten, beispielsweise gesättigte Fettsäuren oder deren Alkalimetallseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen.

Im folgenden sind Rezepturbeispiele angegeben, die sich in der Praxis besonders bewährt haben.

A. Grobwaschmittel:

- 0,2 - 5 % Diäther gemäß Erfindung
- 3 - 15 % Sulfonatwaschrohstoff aus der Klasse der Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate und n-Alkansulfonate,
- 0 - 10 % Alkylpolyglykoläther (C_{12} - C_{18} -Alkyl) oder Alkylphenolpolyglykoläther (C_8 - C_{14} -Alkyl) mit 5 bis 15 Äthylenglykoläthergruppen,
- 0 - 5 % Seife C_{12} - C_{18} ,
- 10 - 40 % Pentanätriumtripolyphosphat,
- 0,1 - 40 % einer Erdalkalionen bindenden Gerüstsubstanz aus der Klasse der Alkalosalze von Aminopolycarbonsäuren, Phosphonsäuren und Polycarbonsäuren sowie der wasserunlöslichen Polyacrylate,
- 1 - 5 % Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_3 = 1:2$ bis $1:3,5$),
- 10 - 35 % Natriumperborattetrahydrat,

509885 / 1292

- 93 -**2432757**

- 0 - 5 % Enzym,
 0,05 - 1 % eines optischen Aufhellungsmittels aus der Klasse
 der Diaminostilbendisulfionsäurederivate,
 0,1 - 30 % eines anorganischen Salzes aus der Klasse der
 Carbonate, Bicarbonate, Borate, Sulfate und
 Chloride von Alkalimetallen,
 0,5 - 4 % Magnesiumsilikat,
 0,5 - 3 % Natriumcelluloseglykolat.

**B. Waschmittel für Wäschereibetriebe (unter Verwendung von ent-
 härtetem Wasser):**

- 0,2 - 5 % Diäther gemäß Erfindung
 2 - 10 % mindestens einer nichtionischen Waschaktivsubstanz
 aus der Klasse der Alkylpolyglykoläther ($C_{12}-C_{18}$ -
 Alkyl) und der Alkylphenolpolyglykoläther (C_8-C_{12} -
 Alkyl) mit 5 - 15 Äthylenglykoläthergruppen,
 0 - 6 % Sulfonatwaschrohstoff gemäß Rezeptur A,
 3 - 25 % Seife von $C_{12}-C_{18}$ -Fettsäuren,
 5 - 25 % Pentanatriumtripolyphosphat,
 10 - 50 % Soda,
 5 - 30 % Natriumsilikat ($Na_2O:SiO_2=1:1$ bis $1:3,3$),
 0,1 - 10 % einer Erdalkalionen bindenden Gerüstsubstanz
 gemäß Rezeptur A,
 0 - 25 % Natriumperborat,
 0 - 4 % Magnesiumsilikat,
 0,5 - 2 % Natriumcelluloseglykolat,
 0,05 - 1 % optisches Aufhellungsmittel gemäß Rezeptur A,
 0 - 20 % Natriumsulfat.

- 14 -

• 14 •

2432757

C. Maschinelles Geschirrspülmittel:

- 0,2 - 5 % Diäther gemäß Erfindung
 0,1 - 5 % Alkylpolyglykoläther (C_{12} - C_{18} -Alkyl) oder
 Alkylphenolpolyglykoläther (C_8 - C_{14} -Alkyl) mit
 5 bis 30 Äthylen- und 5 bis 30 Propylenglykol-
 äthergruppen bzw. mit 10 bis 30 Äthylenglykol-
 äthergruppen und einer endständigen Acetalgruppe
 oder äthoxylierter Polypropylenglykoläther oder
 äthoxylierter Äthylendiaminopolypropylenglykol-
 äther mit 20 bis 250 Äthylen- und 10 bis 100
 Propylenglykoläthergruppen,
 35 - 75 % Pentanatriumtriposphat,
 1 - 40 % Natriumsilikat ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 1$ bis $1 : 2$),
 0 - 5 % Kaliumdichlorisocyanurat,
 0 - 0,5 % amylolytische Enzyme.

D. Maschinelles Klarspülmittel:

- 0,2 - 5 % Diäther gemäß Erfindung
 10 - 40 % mindestens eines Polyglykolätherderivates gemäß
 Rezeptur C,
 0 - 20 % Citronensäure,
 0,1 - 5 % Konservierungsmittel, Bactericide
 Rest Wasser, Äthanol

- 15 -

• 15 •

2432757

B e i s p i e l e

A. Herstellung der Verbindungen.

1. 171,5 g (0,45 Mol) eines mit 6 Mol Äthylenoxid umgesetzten, aus Verlauffettsäuren mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen (mittlere Kettenlänge C₉) hergestellten geradkettigen Alkohols (OHZ des äthoxylierten Alkohols 149) wurden zusammen mit 78,5 g eines aus α -Decen hergestellten 1,2-Epoxydecan und 0,5 g Natriummethylat in einem Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren im Verlauf von 30 Minuten auf 110 °C erhitzt. Die anfangs stark exotherme Reaktion wurde 6 Stunden bei 110 – 120 °C weitergeführt. Das Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl mit folgenden Kennzahlen:

$$\% \text{ Epoxid-0} = 0 \% \quad \text{OHZ} = 104,6$$

Auf analoge Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen umgesetzt. Die OHZ der erhaltenen Diäther sind in der letzten Spalte aufgeführt. Die Abkürzung ÄO bedeutet angelagertes Mol Äthylenoxid.

Das Molverhältnis von äthoxyliertem Alkohol zu Epoxid betrug in allen Beispielen 1 : 1,1. Die Alkohole gemäß Beispiel 2 bis 4 und die Epoxide wiesen lineare Kohlenstoffketten auf.

- 16 -

2432757

Beispiel	Ausgangsstoffe	OHZ des Diäthers
2	a) C ₈₋₁₀ -Alkohol + 6 ÄO (gemäß Beispiel 1) b) 1,2-Epoxyoctan	113
3	a) C ₈₋₁₀ -Alkohol + 6 ÄO (gemäß Beispiel 1) b) 1,2-Epoxytetradecan	88
4	a) C ₈₋₁₀ -Alkohol + 10 ÄO b) 1,2-Epoxytetradecan	70
5	a) 2-Hexyldecanol + 6 ÄO b) 1,2-Epoxydecan	94
6	a) 2-Hexyldecanol + 6 ÄO b) 1,2-Epoxydecan	89
7	a) 2-Hexyldecanol + 6 ÄO b) 1,2-Epoxytetradecan	81
8	a) 2-Hexyldecanol + 10 ÄO b) 1,2-Epoxydecan	72
9	a) 2-Hexyldecanol + 10 ÄO b) 1,2-Epoxytetradecan	68

Tabelle 1

B. Anwendungstechnische Prüfung

Verwendet wurden Waschmittel folgender Zusammensetzung:

	W_1	W_2
Äthoxylierter C_{16} - C_{18} -Fettalkohol (JZ = 45) mit 10 ÄO	10,0	-
Nonylphenol + 9 ÄO	-	10,0
$Na_5P_3O_{10}$	40,0	40,0
$NaBO_3 \cdot 4 H_2O$	24,0	24,0
Wasserglas ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,2$)	3,5	3,5
Na-Celluloseglykolat	1,2	1,2
Natriumsulfat	10,0	10,0
Mg-Silikat	1,8	1,8
Wasser	9,0	9,0
Schauminhibitor	0,5	0,5

Tabelle 2

Die Waschversuche wurden in einer handelsüblichen Waschmaschine mit horizontal gelagerter Trommel durchgeführt. Hierzu wurde die Maschine mit 3 kg sauberer Baumwollwäsche beschickt und, im Falle der Verbindungen gemäß Beispiel 4, 8 und 9, zur Prüfung der Waschwirkung zusätzlich angeschmutzte Textilproben (Abmessungen 20 x 20 cm) aus Baumwolle, ausgerüsteter Baumwolle und Mischgewebe aus ausgerüster Baumwolle und Polyestergewebe (1 : 1) zugefügt.

- 18.

2432757

Zur Anschmutzung waren 40 g eines Gemisches aus 64 Gew.-% Kaolin, 3 Gew.-% Eisenoxidschwarz, 13 Gew.-% Ruß und 20 Gew.-% Hautfett in 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und auf die Wäschestücke aufgesprüht worden.

Die Waschmittelkonzentration betrug 5 g/Liter das Gewichtsverhältnis von Textilgut zu Waschflotte 1 : 6 und die Härte des Wassers 16° dH.

Die Schaumhöhe wurde wie folgt bewertet:

Schaumhöhe	Note
kein Schaum sichtbar	0
1/4 des Schauglasses	1
1/2 des Schauglasses	2
3/4 des Schauglasses	3
4/4 des Schauglasses	4
Schaum im Einfüllstutzen	5
Überschäumen	6

Die Weißgrade wurden photometrisch bestimmt, wobei als Standart Magnesiumoxid = 100 % und das angeschmutzte Gewebe mit 0 % bewertet wurde. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Waschtemperatur in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Inhibitor nach Bei- spiel	%	% Weißgrad							
		Baumwolle		Baumw. veredelt		Mischgewebe		W ₁	W ₂
		W ₁	W ₂	W ₁	W ₂	W ₁	W ₂		
4	0,5	83,1	82,3	75,7	75,0	77,3	76,2		
8	0,5	83,0	82,6	75,6	77,2	77,9	76,2		
9	0,5	83,1	84,0	77,8	77,0	77,6	76,2		
4	1,5	83,3	83,6	76,7	75,7	76,2	77,0		
8	1,5	81,9	83,3	75,6	76,0	77,1	76,7		
9	1,5	84,4	83,7	78,0	75,8	77,4	77,2		
ohne Inhibitor		83,0	81,3	74,9	73,3	75,8	75,8		

Tab. 3
509885 / 1292

.19.

2432757

Inhibitor gemäß Beispiele	Wasch- mittel	Schaumnote					
		30°	50°	70°	80°	90°	95°C
1	W_1	0,5	1	0,5	0,5	0	0
2		0,5	2	1,5	0,5	0	0
3		1	0	0	0	0	0
4		1	2	0,5	0	0	0
5		0,5	1	1	0,5	0	0,5
6		0,5	0,5	0,5	0	0	0,5
7		0,5	1	0	0	0	0
8		1	1	0,5	0	0	0
9		1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
ohne Inhibitor		1,5	2	4	6	6	6
1	W_2	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0,5
2		0,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
3		1	0	0	0	0	0
4		1	2	0,5	0,5	0,5	0,5
5		0,5	0,5	0	0,5	0	0
6		0	0	0,5	0,5	0,5	0,5
7		1	0	0	0	0	0
8		0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
9		1	2	0,5	0,5	1	2
ohne Inhibitor		1	2	4	5	6	6

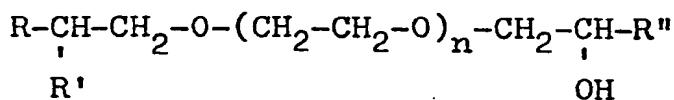
Tab. 4

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bereits in geringer Menge den Schaum wirksam dämpfen und darüberhinaus zur Steigerung der Waschkraft beitragen können.

- 30 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

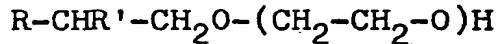
1. Hydroxylgruppen enthaltende Polyäthylenglykol-diäther der Formel



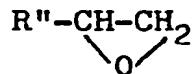
worin R für einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, R' für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R'' für einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 2 bis 20 stehen mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R, R' und R'' mindestens 12 und nicht mehr als 34 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R 6 bis 10, R' 4 bis 8 und R'' 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen und n für eine Zahl von 5 bis 10 steht.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyglykoläther der Formel



mit Epoxiden der Formel



in Gegenwart alkalisch oder sauer reagierender Katalysatoren bei Temperaturen von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis 130 °C umsetzt, bis kein freies Epoxid mehr nachweisbar ist.

2432757

- 21 .

4. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 2 als Schaumdämpfungsmittel.

5. Verwendung nach Anspruch 4 in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.